

中分類 4 湿食 (Wet corrosion)

概要

気体中で材料が溶出する乾食に対して、液体中で材料が溶出するのを湿食と呼ぶ。液体成分と材料（コーティングなど防食対策を含む）の組み合わせで、腐食の度合いが異なる。

対策

一定期間使用後、上記の検査、評価を実施し、破損の防止を行うことが必要。

中分類	損傷形態	対処方法		
	(モード)	検査	評価	対策
湿食	減肉	目視、肉厚計測	減肉速度予測、余寿命評価	判断基準を設けて、肉盛り補修、部品の交換、材質変更

1. 説明

腐食には液体中で材料が溶出する湿食と気体中で材料が溶出する乾食がある。狭義の意味で腐食という場合は湿食を指す。湿食は流体成分によって特徴付けられる。

2. 損傷を受ける材料

金、白金を除くすべての金属と合金（炭素鋼 低合金鋼 ステンレス鋼 銅、銅合金、アルミ、アルミ合金、ニッケル、ニッケル合金、チタン、チタン合金、タンタル、ジルコニウム、ニオブ 等）

3. 損傷機構と損傷事例

損傷機構一覧表の腐食（湿食）が湿食であり、各項目の機構と事例に関しては、各機構で説明されているので、「T-49 湿食」では、各湿食に共通する湿食の電気化学モデル（腐食電池モデル）について説明する。

図 1 に、脱気した酸性水溶液中における亜鉛の溶出（腐食）をモデル的に示した。亜鉛イオンとして亜鉛が溶出するとき、同時に水素ガスが発生する。

これを反応式で書くと次の 2 つの式になる。

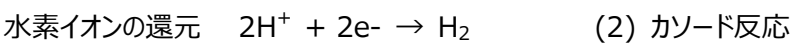
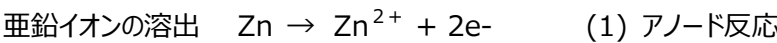
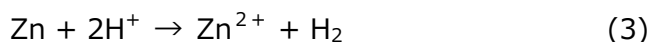
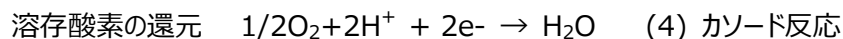
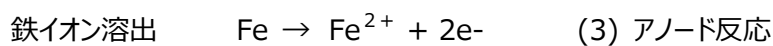


図 1. 脱気した酸性水溶液中における亜鉛の溶出のモデル図¹⁾

亜鉛片は電荷ゼロの金属亜鉛 Zn であり、水溶液中では電荷+2 の Zn^{2+} の形をとる。したがって、亜鉛片の溶出 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ の際の電荷相殺のために、式(1)の右辺に+ $2e^-$ が要請される。この反応は酸化反応（電子放出反応）であり、アノード反応とよんでいる。一方、電気化学的中性の法則から、放出された+ $2e^-$ を消費する反応が必要となり、酸性水溶液の場合は、水素イオンが+ $2e^-$ を消費し、水素ガスとなる。この反応は還元反応（電子受容反応）であり、カソード反応とよんでいる。アノード反応とカソード反応は、常に同じ量生じ、両反応式をあわせると（3）の式ようになる。



自然に存在する水（河川水、水道水、雨水、井水等）中での腐食反応では、水中に溶けている酸素（溶存酸素）がカソード反応の担い手となる。水中での鉄の腐食（溶出）挙動を図 2 に示す。アノード反応とカソード反応は以下の式で表すことが出来る。



(3)式と(4)式を合わせると（5）式の腐食反応式となる。

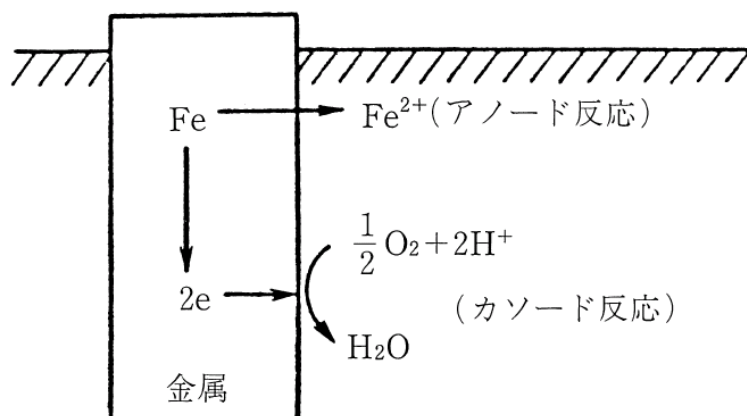


図 2. 水中での鉄の腐食挙動（電気化学的反応式）²⁾

図 2 の腐食反応によって生じる電流回路を図 3 に示す。アノードおよびカソード反応の進行に伴い、

金属内では両サイト間に電子電流が生じ、溶液中では、電気化学的中性条件を満たす必要上、両サイト間にイオン電流が生じる。アノード反応が生じる場所をアノード反応サイト、カソード反応が生じる場所をカソード反応サイトとよんでいる。

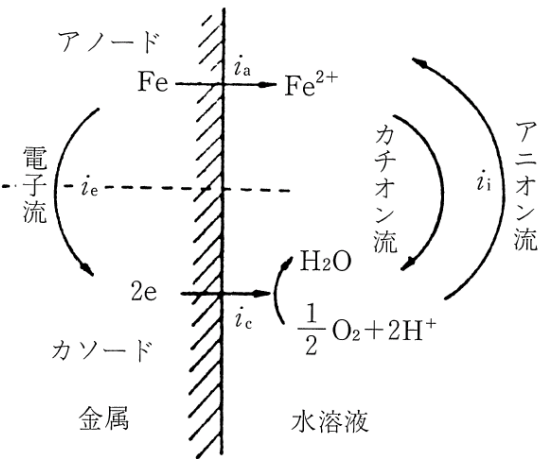


図 3．腐食の電気化学モデルにおける電流回路²⁾

4．対策

湿食の対策としては、一般腐食対策と同様に、塗装、コーティング、鍍金、電気防食、腐食抑制剤（インヒビター）の注入等がある。電気防食は、海洋構造物、海洋設備、海水ポンプ等の海水を扱う各種機器等で用いられている。腐食抑制剤は、冷却水やボイラー水等に注入し、腐食を抑制するために使用されている。使用する腐食抑制剤の種類は、金属の種類によって異なってくる。耐食材料の使用も有効な対策となる。

5．小分類

小分類には以下がある。

小分類	概要
淡水腐食	水道水、工業用水、河川水、地下水、湖沼水、雨水などのように水中の溶存塩類の少ない水を淡水とよんでいる。これらの水に

	<p>よる炭素鋼、その他の金属の腐食を淡水腐食とよび、塩類濃度が濃い海水による腐食と区別している。</p>
海水腐食	<p>海水は塩化物、硫酸塩などの塩類を多量に含むため、多くの金属に対して腐食性を示す。例えば、炭素鋼は不均一腐食や全面腐食を呈する。ステンレス鋼には局部腐食（孔食、隙間腐食、応力腐食割れ）が生じる。また、塩類を多く含むため電気伝導度が高く、その為、異種金属接触腐食を生じやすい。海水が汚染されると、銅合金が特に腐食されやすくなる。</p>
汚染海水腐食	<p>海水に都市生活排水が流入して有機物濃度が増加すると、その分解のため溶存酸素が消費され、また、アンモニアなどの分解性生物も発生する。溶存酸素濃度が低下すると硫酸塩還元細菌が繁殖し、硫酸イオンが還元されて硫化物イオン（S^{2-}）が生じる。このような海水環境では様々な金属の腐食が加速される。</p>
流れ加速型腐食（FAC）	<p>腐食は流体の流れにより加速されることがしばしばある。このような事象は、多くの場合、II-ジオン・III-ジオン等に分類される。流れ加速型腐食（Flow Accelerated Corrosion）は、通常、炭素鋼配管が乱流状態の高温水にさらされ、減肉が加速される現象に対して表現されている。炭素鋼の表面に形成される酸化皮膜（マグネタイト）の溶解・溶出が、高温水の流れにより加速されるため、腐食が加速される。</p>
溶存酸素腐食 酸素濃淡電池腐食 酸素腐食	<p>金属の腐食は、金属が溶解するアノード反応（酸化反応）と同量のカソード反応（アノード反応）が行われる。通常の中性水溶液（水道水、雨水、井水、河川水、海水等）中でのカソード反応は、溶存酸素の還元反応となる。したがって、このような環境での腐食はすべて、溶存酸素が関わっており、溶存酸素腐食と呼ぶ場合がある。溶存酸素腐食環境で、溶存酸素濃度が異なることによって、溶存酸素の少ない個所の腐食が加速されることがあり、このような腐食を酸素濃淡電池腐食、あるいは通気差腐食と呼んでいる。</p>
酸露点腐食（硫酸・塩酸露点腐食）	<p>ガス送管中の硫化物・塩化物は燃焼生成物中で二酸化硫黄、三酸化硫黄、塩化水素を形成する。送管中に十分低い温度（ガスの露点以下）でガスと水蒸気は凝縮して硫酸、塩酸を形成し、顕著な腐食をもたらす。</p>
微生物腐食	<p>細菌、菌類、藻類のような、有機生物の存在で起こる腐食。さびこぶ、粘着性の有機物質の存在が関係している。</p>
土壌腐食	<p>土壌中での金属の腐食を土壌腐食という。</p>

無機酸腐食	硫酸、塩酸、硝酸、リン酸などのような無機酸による腐食を無機酸腐食とよんでいる。
有機酸腐食	ぎ酸、酢酸、しゅう酸などの有機酸による腐食を有機酸腐食と呼んでいる。
塩酸腐食	塩酸（水性 HCl）は全面腐食、局部腐食を引き起こし、広い濃度範囲でほとんどの建築材料に腐食を与える。製油所における損傷は、大部分が露点腐食と考えられ、蒸留塔オーバーヘッド系、精留塔またはストリップング塔からの水蒸気や塩化水素が濃縮する。初めに濃縮する水滴は、強酸性で腐食速度が速い。
湿潤塩素・次亜塩素酸腐食	水道水受水槽・高架水槽の気相部や屋内プールの気相部（ドア、天井）では、腐食性が水中より高くなり、ステンレス鋼において発錆、孔食、応力腐食割れを生じることがある。気相部の結露水中には、塩素系滅菌剤に起因し、塩化物イオンが存在する。時には、塩化物イオンが濃縮、かつ pH の低下が生じる。それに加え、気相部の液膜は薄いため、酸素の供給速度が速くなり、腐食性が高くなるためである。
硫酸腐食	硫酸は炭素鋼やその他の合金で全面腐食・局部腐食をもたらす。炭素鋼の熱影響部で著しく腐食することが見られる。
リン酸腐食	リン酸は重合装置で触媒として多用される。水含有量にもよるが炭素鋼の局部腐食、孔食を引き起こす。
硝酸腐食	硝酸は全濃度範囲において酸化性を有する強酸である。酸化力をもった酸のため、ステンレス鋼、チタン、アルミニウムなど不動態金属は良好な耐食性を示す。一方、銅や銅合金などは全く耐食性を示さない。硝酸の酸化力は、濃度や温度で異なるため、使用する金属によって複雑な腐食挙動を示す。
フェノール腐食	潤滑油供給原料から芳香族を取り除くためのフェノールを溶媒として使用するプラントにおける炭素鋼の腐食。
リン酸塩腐食	リン酸塩処理を行っているボイラの蒸発管で、デポジット下で酸性物質が形成され、ボイラ管が局部的に減肉する腐食。
液体金属腐食	原子力発電において熱媒体として Na などの液体金属が使用されている。そのためステンレス管のナトリウムによる液体金属腐食が問題となる。また、液化天然ガスや液化石油ガス中の微量の水銀によるアルミニウムの腐食が実際に問題となった例がある。
湿性硫化物腐食・湿潤硫化水素腐食	原油中には硫黄化合物、塩素化合物、窒素化合物等の不純物が微量含まれる。石油精製プラントの精製プロセスの蒸留、分解過程では、これらの不純物が加水分解し、活性な硫化水素

	<p>(H_2S)、塩化水素 (HCl)、アンモニアなどを発生する。湿性硫化物腐食は、湿潤状態にさらされる比較的低温部での硫化水素による腐食を意味する。</p>
湿性塩化物腐食・湿潤塩化水素腐食	<p>原油中には硫黄化合物、塩素化合物、窒素化合物等の不純物が微量含まれる。石油精製プラントの精製プロセスの蒸留、分解過程では、これらの不純物が加水分解し、塩酸 (HCl)、硫化水素 (H_2S) を生じて腐食性をおびる。なお、HCl、H_2S の鉄に対する循環的腐食作用により HCl が消費されず、極わずかの HCl の存在でも腐食は著しく進行する。</p>
塩化アンモニウム腐食	<p>しばしば遊離水の無いところで見られ、塩化アンモニウムやアミン塩付着物の存在下で起こる、全面腐食と局部腐食形態をしめすが、時には孔食を示す。</p>
水硫化アンモニウム腐食	<p>水素化脱硫プラントで、水硫化アンモニウム (NH_4SH) によって生じる腐食である。流速が速い場合は、エロージョン・コロージョンを生じる。</p>
アンモニアアタック	<p>銅合金管は、酸素とアンモニアが存在すると、銅が酸化され、酸化された銅がアンモニアと反応して錯塩を形成し、銅が錯イオンとして溶出する。この現象をアンモニアアタックと呼んでいる。発電プラントの汽水循環系で、蒸気を水に戻す復水器伝熱管として、銅合金管（アルミニウム黄銅管等）が広く使用されているが、空気冷却部の配管が、空気とアンモニアの共存により、配管が支持板に沿って溝状に腐食することがある。</p>
$\text{HCl-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ による腐食	<p>HCl、H_2S の鉄に対する循環的腐食作用により HCl が消費されず、極わずかの HCl の存在でも腐食が著しく進行する現象である。鉄の場合、まず HCl が Fe と反応し、FeCl_2 を形成するが H_2S の作用により、再び HCl になり新たにまた Fe と反応するという循環を繰り返す。孔食、あるいはデポジションアタック(付着物下腐食)などの局部腐食を多く発生する。</p>
CO_2 腐食	<p>天然ガス、原油の輸送環境における主に炭素鋼の腐食。60℃以下では炭酸鉄 (FeCO_3) が鋼表面に十分生成しないため全面腐食となる。100℃近傍では、炭酸鉄が鋼表面の一部に生成するため不均一腐食となる。150℃以上では、鋼表面に緻密な炭酸鉄皮膜を生じ、腐食は抑制される。Cr 添加によって腐食は抑制される。</p>

冷却水腐食	冷却水は多くの場合、冷却塔で冷却し、循環再利用する。この場合、冷却塔は開放循環式となるため、冷却水中には大気中の酸素が飽和する。また、大気中の汚染物質が混入するとともに、溶存塩類が濃縮するため、冷却水の水質は悪化する。水質悪化に起因して、腐食やスケールやスライムなどの障害が発生する。
ボイラ水凝縮腐食	低圧ボイラの復水系で主に生じる局部的あるいは全面的な腐食。ボイラ水中に溶存する炭酸ガスが凝縮水中に溶解し、凝縮水の pH が低下するために、炭素鋼配管が腐食する。溶存酸素の存在は、凝縮腐食を加速する。
フッ酸腐食	フッ酸による腐食でとても腐食速度の速い全面腐食と局部腐食を呈する。さらに、水素割れ、ブリストー、HIC、SOHIC を伴う。
アミン腐食	アミン腐食は原則としてアミン処理過程における炭素鋼で発生する全面・局部減肉である。腐食はアミン自身が原因となるわけではないが、酸性ガス（ CO_2 、 H_2S ）、アミン劣化物、熱安定アミン塩（HSAS）やその他の不純物によって発生するものである。
炭酸腐食	CO_2 腐食は水に CO_2 が溶解して炭酸（ H_2CO_3 ）を形成することによる腐食。酸は pH を低下せしめ、炭酸量が十分あれば、全面腐食・孔食を起こす。
ほう酸腐食	水が添加されたほう酸水溶液は酸性を示し、金属を腐食する。ほう酸が濃縮され、飽和濃度以上になる箇所では、温度条件によっては、炭素鋼や低合金鋼は激しい腐食が生じる。
酸性サワーウォーター腐食	pH が 4.5～7.0 で H_2S を含有している酸性サワーウォーターにより鋼が腐食される。通常、二酸化炭素も存在する。アンモニア、塩化物、シアン化物が多く存在するサワー環境は pH に影響し、異なる現象となる。
サワーウォーター腐食	H_2S を含有しているサワーウォーターにより鋼が腐食される。通常、二酸化炭素も存在する。
アルカリ腐食・苛性ガウジング	苛性アルカリ性塩の濃縮による局部腐食。通常は、気化状態または高い熱伝達状態で起こる。アルカリまたは苛性濃度によっては、全面腐食も同発する場合がある。
キレート腐食	金属とキレートイオンを形成し、金属の溶出を加速するようなキレート剤による金属の溶出（腐食）をキレート腐食と呼ぶ。鉄シアン錯体の形成、銅アンミン錯体の形成等により腐食が促進される。
ナフテン酸腐食	主に、常圧蒸留装置や減圧蒸留装置やこれらの装置の下流装置で起こるナフテン酸を含む蒸留成分やカット成分による高温腐

	食形態。
水線腐食	水と大気界面近傍では、腐食が局部的に加速される。炭素鋼の場合は、水面（水と大気の界面）直下部で腐食が加速される。一方、ステンレス鋼の場合は、水面（界面）直上部で局部腐食が加速される。
ナイフラインアタック（腐食）	安定化ステンレスの溶接部で、鋭敏化温度に加熱されたことに起因して、溶接部に沿って起こる粒界腐食である。
迷走電流腐食	迷走電流とは、本来の電気回路を流れず、漏洩して他の導体中を流れる電流のことで、この電流に起因して生じる腐食を迷走電流腐食という。一般には、地中（土壌）内を流れる電流の近傍にある金属体に電流（迷走電流）が流れ、金属体の電流の流出部で、電気化学的なアノード反応が生じ、その部分が腐食する。
溝状腐食	電縫鋼管は、電縫線（管溶接ライン）に沿って溝状の腐食が発生することがある。溶接ボンド部はフェライト組織、HAZ は焼入れ組織かフェライト+パーライト組織をもつ。これらは急冷されるために、ボンド部には、MnS が析出するとともに、MnS の周りは、硫黄が濃化する。これらの部分は、母材に比べて電位的に卑となり、母材とマクロセルを形成するので、電縫線に沿った溝状の腐食が発生する。
粒界腐食	結晶粒内は腐食しないのにも関わらず、粒界やその付近が選択的に溶解する現象を粒界腐食と呼んでいる。粒界腐食が生じると、表面から結晶粒が順次脱落する場合が生じる。結晶内の組成と、結晶粒界あるいは粒界近傍の組成が異なり、粒界近傍の耐食性が低下する場合に生じる。ステンレス鋼においてしばしば経験する現象である。アルミニウム合金でも生じる。
糸状腐食	大気腐食の一種で、塗装された金属（例えば普通鋼）表面上で腐食性生物が塗膜を持ち上げつつ、糸状に進行する腐食を糸状腐食とよんでいる。糸状の先端は pH が低く、アノードサイトを形成し、鉄が 2 価イオン（ Fe^{2+} ）として溶出し、さらに塗膜を透過してきた O_2 により、 Fe^{3+} へ酸化される。カソードサイトは糸状腐食の先端の左右に形成され、ここで O_2 の還元反応が主に行われる。腐食生成物は先端の左右の pH が高いカソードサイトで生成し、糸（フィラメント）の横広がりを抑え、その幅を一定に保つ。

蟻の巣状腐食	<p>空気にさらされる湿潤環境で、酢酸やギ酸などの有機酸があると、銅管に蟻の巣状の腐食を生じる。大半の事例は、機器の使用前（組み立て保管中）または使用初期に発見されるケースが多く、比較的短期間で発生・進展する。管外表面、管内表面、いずれの発生事例もある。銅管の加工工程では腐食発生因子につながるものの使用は避ける。使用環境中に腐食発生慣用因子がある場合は、銅をむき出しにしての使用は避ける。</p>
化学洗浄腐食	<p>スケール除去の洗浄の際、薬液の管理が不適切な場合などには腐食損傷を生じることがある。</p>
大気圧タンク底板腐食	<p>タンク底板の土壌側または内面の腐食を考慮した腐食</p>
層状（剥離）腐食	<p>Al 合金に発生する特有の腐食形態で、表面に並行に、層状に侵食され、腐食生成物の膨張力で木の皮がまくれ上がるように剥離していく現象である。</p>
選択腐食、（脱アロイ）脱成分腐食	<p>脱成分腐食は選択腐食形態で、合金中の一つ以上の成分が優先的に溶解し、密度の低い多孔質の材料が残ってしまう現象である。</p>
すきま腐食	<p>金属材料表面の構造上のすきま部分に生じる酸素濃淡電池作用による局部腐食である。ガスケットと部材間のすきまなど、バルク溶液との物質移動が妨げられた狭いすきまで生じる腐食で、腐食の機構は孔食に類似している。すきまでは、通気差電池(酸素濃淡電池)が形成され、すきま内部で溶解が開始する。さらにすきま内の塩化物イオンの上昇とpH の低下により、すきま内部をアノード、すき間外部をカソードとするマクロ電池が形成されて、すきま内部で腐食が継続する。</p>
ガルバニック腐食 異種金属接触腐食	<p>電解液中で異なる金属が接触している時に起こる腐食形態。湿気・水溶液環境、もしくは湿性の土壌中で起こる。腐食電位が大きく異なる二種類の金属が電解質中で電氣的に接触している場合に、電極電位の違いにより生じる腐食である。マクロなガルバニ電池が形成されて陽極（アノード）側の金属が腐食して減肉する現象であり、陰極（カソード）側の金属との電極電位差が大きいほど、分極抵抗が小さいほど、また電解質の電気伝導度が大きいほど腐食速度が大きい。なお、電極電位は平衡電位と異なり、金属表面の酸化皮膜の生成の有無、電解質の組成と条件などに大きく依存するので、注意が必要である。</p>

デポジット腐食 堆積物（付着物）下腐食	金属材料表面に付着した異物や堆積物による酸素濃淡電池作用による局部腐食である。バルク溶液との物質移動が妨げられた付着物の下部で生じる腐食で、腐食の機構は孔食に類似している。堆積物の下部と堆積物がない部分では、通気差電池(酸素濃淡電池)が形成され、堆積物下部で溶解が開始する。さらに溶解部の塩化物イオンの上昇とpHの低下により、堆積物の下部をアノード、堆積物がない部分をカソードとするマクロ電池が形成されて、腐食が継続する。この腐食を、デポジット腐食、付着物下腐食、堆積物下腐食と呼ぶ。
凝縮腐食	大気中での金属材料の腐食は、大気中の湿分の金属表面での凝縮によって促進される。凝縮をもたらす因子としては、相対湿度以外に、凝縮促進物質等の影響がある。凝縮促進物質の一つとして海塩粒子がある。
停止時腐食（Down-Time Corrosion）	ボイラの停止時に伝熱管の管内（水側）と管外（燃焼ガス側）に発生する腐食。管内（水側）の腐食は管内の水中に混入する空気（酸素）に起因して発生する。管外（燃焼ガス側）の腐食は、硫黄分が多く含まれている燃料を燃焼している場合に生じ、硫黄分から形成される硫酸に起因する。硫酸による腐食は煙道でも生じる。
応力腐食	応力下で腐食が加速される現象。
黒鉛化腐食	鋳鉄は母相の鉄に黒鉛が埋め込まれた構造となっている。黒鉛化腐食は鉄の母相が腐食される脱成分腐食で、腐食生成物と多孔質の黒鉛が残る。多孔質の構造が残るという損傷の結果、強度、延性、密度が低下することになる。通常は低 pH、流動性のない状況で生ずるが、特に湿潤硫化物環境に接しているときに起こりやすい。
孔食	金属表面の保護皮膜の局部的破壊によって生じる孔状の腐食である。ステンレス、アルミニウムの孔食の原因となる物質は、水溶液中の塩化物イオン等のハロゲン物質であるが、銅管の孔食は炭酸成分等の水質因子による。孔食の孔の底部では溶解反応が、孔食を取り囲む周囲の皮膜表面では溶存酸素の還元反応が生じるので、孔の内部ではCl ⁻ イオン等の陰イオンの濃縮と、金属イオンの加水分解で生じる H ⁺ イオンが生成（pH の低下）する。そのため、孔食の進行が継続する。腐食性生物（錆こぶ）の下に孔食が生じている場合が多いので注意が必要。孔食は、孔の貫通による漏洩、応力腐食割れと腐食疲労亀裂発生の起点となる

	場合がある。
--	--------

6. 参考文献

- 1) 材料環境学入門：（社）腐食防食協会編集、丸善株式会社出版(平成 5 年)
- 2) 腐食・防食ハンドブック：編集（社）腐食防食協会、発行丸善株式会社（平成 12 年）